

Вестник Брестского государственного технического университета. 2014. №2

8. Нейлонд, О.Я. Органическая химия / О.Я. Нейлонд. – М: Высшая школа, 1990. – 751 с.
9. Белов, С.Г. Разработка метода точного дозирования высоких доз озона при обработке воды / С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2011. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 73–81.
10. Житенев, Б.Н. Применение озона для снижения окраски сточных вод текстильных предприятий легкой промышленности / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2010. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 90–97.
11. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
12. Житенев, Б.Н. Спектрометрические исследования влияния дозы озона на степень деструкции красителей в водных растворах / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2012. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 26–32.

*Материал поступил в редакцию 04.07.14***BELOV S.G., NAUMCHIK G.O. The research of the effectiveness of the application of ozone for purification of sewage waters from organic pollutant of different types**

The article gives the results of theoretical and experimental research which helped to determine the criteria to evaluate the expediency of the application of ozone and also the optimum time of ozoning and ozone dose for lowering COD of sewage waters. It has been proved that some organic substances interact with ozone in diluted water solutions very slowly, but they are well oxidized with dichromate. That is why the ozoning equipment can't be chosen in the right way if to take into consideration only the meaning of COD. The solution of this problem is to conduct tentative ozoning according to the method suggested by the authors and further data processing at the basis of the system of calculation which has been worked out. The results of the research can have practical application in the field of sewage waters purification using ozoning method.

УДК 628.316

Мороз В.В.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЛАКОКРАСОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ПРИБОРО- И МАШИНОСТРОЕНИИ

Предприятия производства приборо- и машиностроения имеют мощные производства защитных покрытий (гальванические и окрасочные). Стадии подготовки деталей (обезжиривание, травление, пассивация и др.) идентичны. Отличаются они только последующими операциями покрытий – гальваническое или окрашивание поверхности изделий лакокрасочными материалами (ЛКМ).

Вещества, сбрасываемые окрасочными производствами, характеризуются сложным и переменным составом, высокой токсичностью, преимущественным содержанием растворенных, а не взвешенных веществ, поэтому их выделение представляет задачу чрезвычайной сложности.

В настоящее время используется исключительно мокрый способ очистки от пылеобразной краски. При этом воздух пропускают через двойную завесу воды, создаваемую в гидрофиле, где он освобождается от красочной пыли и поступает в сепаратор, который устанавливают за водяной завесой. В сепараторе воздух освобождается от влаги и ЛКМ, оставшейся в воздушном потоке, и выводится в атмосферу.

При правильной эксплуатации гидрофилов величина ХПК в сбрасываемой из него воде не должна превышать предельной. После достижения критической растворимости ЛКМ в водяной завесе гидрофила, она утрачивает способность выполнять своё главное назначение – задерживать растворяющиеся ЛКМ и токсичные аэрозоли от выбросов их в воздушный бассейн. После истощения своих защитных возможностей используемая для гидрофилов вода должна заменяться свежей.

Длительные наблюдения за гидрофилами окрасочных камер базового предприятия показали, что фактическая величина ХПК, характеризующая концентрацию ЛКМ в сбрасываемой воде из гидрофилов, имеет широкий разброс и многократно превышает установленные нормативы.

Состав стоков окрасочного производства базового предприятия, на котором проводились исследования и реализовывалась технология очистки сточных вод после лакокрасочного производства – Брестский электро-механический завод (БЭМЗ), включает более 100 ингредиентов. Эти ингредиенты в стоках постоянно изменяются во времени, как по концентрации, так и по взаимному соотношению. Дополнительную сложность создаёт и наличие в применяемых окрасочных материалах ионов тяжелых металлов (ТМ), выщелачивающихся в процессах нанесения органических покрытий из лакокрасочных материалов (ЛКМ) и соответственно загрязняющих ими сточных

вод, а также других многочисленных компонентах, присутствующих в объединённых с ними стоках гальванического производства и печатных плат их тоже более ста.

В основных технологических процессах производств защитных покрытий используется широкий спектр веществ, которые превращаются в отходы, несмотря на то, что они сходны по составу с покупными реагентами, применяемыми при очистке сточных вод защитных покрытий, и в частности органогазотоксичных.

Существенную выгоду может принести использование отработанных технологических растворов (ОТР) вместо покупных реагентов, а значит, и исключить вторичное загрязнение сточных вод.

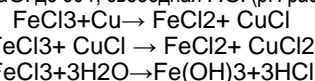
Органические загрязнения присутствуют в пробах краскосодержащего стока в широком интервале концентраций, отличающихся друг от друга на несколько порядков. Некоторые вещества хотя и находятся в исключительно малых концентрациях, но вызывают изменения качества воды. В основном в краскосодержащем стоке органические загрязнения находятся в высоких концентрациях.

Степень очистки краскосодержащего стока определялась косвенным путем – методом окисления, в основном по химическому потреблению кислорода (ХПК). Практически полного окисления всех растворимых в воде, а также многих нерастворимых органических примесей, достигают обработкой пробы раствором бихромата калия в сильно сернокислой среде в присутствии сульфата серебра в качестве катализатора и сульфата ртути в качестве маскирующего хлориды вещества [2, 3].

Важнейшей стадией обработки стоков, загрязнённых лакокрасочными материалами (ЛКМ), совместно со стоками гальванического производства, является сорбция ЛКМ и других органических загрязнений, образующихся в процессе нейтрализации, оксигидратным коллектором.

Основным компонентом оксигидратного коллектора, как правило, является железо (II) и железо (III).

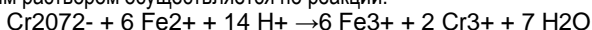
В отработанном травильном растворе (ОТР) присутствуют: хлорное железо (FeCl_3) до 80 г/л, хлористое железо (FeCl_2) до 100 г/л, CuCl_2 и CuCl до 90 г, свободная HCl (рН раствора 0,5–1,0).



Обработка хромосодержащего стока солями железа по сравнению с традиционными товарными реагентами имеет следующие преимущества:

- заблаговременный перевод железа (II) в железо (III), что повышает эффективность сорбции органических загрязнений;
 - более широкая зона оптимальных значений pH среды;
 - большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев;
 - позволяет катализировать окисление фенола и других органических соединений;
 - меньший расход реагентов.
- Восстановление хрома (VI) до хрома (III) протекает с высокой скоростью.

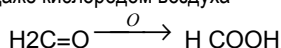
Одновременно происходит окисление железа (II) до железа (III). Обработка хромосодержащих сточных вод отработанным травильным раствором осуществляется по реакции:



Установлено, что большинство органических веществ окисляются бихроматами до CO_2 и H_2O по меньшей мере на 95–98 % [1].

Для усиления эффекта окисления после смешивания смесь краскосодержащего и хромосодержащего стоков подвергают отдувке. При этом происходит дополнительное окисление органических веществ кислородом воздуха [3].

Совместное с отдувкой окисление фенолов хромовыми смесями приводит к образованию диоксида углерода и воды [4, 5]. Альдегиды легко окисляются даже кислородом воздуха

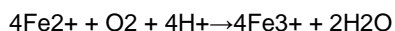


Кетоны окисляются более сильными окислителями. Гомологи бензола при действии окислителей превращаются в ароматические кислоты [5]. Спирты окисляются кислородом воздуха в присутствии медных и других катализаторов.

Во всех случаях первичные спирты дают альдегиды (при дальнейшем окислении кислот), вторичные спирты – кетоны, которые могут быть окислены до двух кислот с разрывом углеродной цепи.

После смешения краскосодержащего стока с хромосодержащим (в соотношении 1:1) и отдувкой pH смеси доводят до 3,8–4,0.

При отдувке окисление $\text{Fe}2+$ до $\text{Fe}3+$ протекает практически до конца



Величина pH=3,8–4,0 обеспечивает наиболее благоприятные условия процесса образования хрома (III) и гидроокиси железа (III).

Оставшаяся часть недоокисленных органических примесей и промежуточные органические вещества, образовавшиеся в процессе окисления, сорбируются на поверхности гидроокисей металлов.

Вводимая известь проявляет также коагулирующее действие, а нерастворимые частицы являются центрами хлопьеобразования [6]. Действие коагулянта в воде сводится к трем основным процессам: собственно коагуляции, сорбции, соосаждению.

В результате сорбции на поверхности продуктов гидролиза коагулянта наступает обесцвечивание окрашивающих веществ [7]. Совместная обработка с кислотнo-щелочными стоками обеспечивает также благоприятные условия для очистки стоков, т.к. установлено, что при совместном осаждении двух или нескольких ионов металлов при одной и той же величине pH достигаются лучшие результаты, чем при осаждении каждого из металлов в отдельности. При этом образуются смешанные кристаллы и происходит адсорбция на поверхности твердой фазы ионов металлов, благодаря чему достигается более полная очистка, чем это можно ожидать, исходя из величины растворимости образующихся при этом соединений [5].

Введение в сток, содержащий лакокрасочные материалы, ОТР привело к осязательному снижению цветности и сухого остатка, повысилась прозрачность стока.

Адсорбированная на оксигидратах органика удаляется методом осаждения в отстойных сооружениях.

Реальная гидродинамическая обстановка в аппаратах с механическими мешалками весьма сложна.

При первоначальном равномерном распределении входящих потоков (что само по себе часто представляет трудную задачу) картина их движения внутри промышленного аппарата довольно сложна, скорости потока неодинаковы по сечению аппарата, поперечному к основному направлению движения, причем распределение, или профиль, скоростей изменяется от сечения к сечению по длине (высоте) аппарата.

Это приводит к тому, что некоторые частицы могут быстро «проскочить» через аппарат, например в случае каналообразования и «байпасирования» части потока.

Возможно получать не непосредственную, а косвенную информацию о поле скоростей путём изучения распределения отдельных частиц жидкости по временам их пребывания в аппарате, для этого вводят в поток, поступающий в аппарат, примесь какого-либо вещества (индикатора) и, анализируя во времени содержание данного вещества в выходящей из аппарата «помеченной» жидкости, находят продолжительность пребывания в аппарате отдельных ее частиц.

В процессе исследований использовался метод входного возмущения, когда на вход аппарата наносится возмущение каким-нибудь индикатором (CuCl_2), а на выходе регистрируется кривая изменения концентрации индикатора во времени.

Анализ результатов исследований показал, что подобный аппарат может быть отнесен к реальному реактору-смесителю, а также определена реальная гидродинамическая обстановка в химических аппаратах, что позволило внедрить высокоэффективную технологию очистки стоков содержащих лакокрасочные загрязнения в рамках существующей схемы очистки стоков гальванического производства БЭМЗ, и при этом многократно снизить металло- и энергоёмкость химического оборудования

Обработка объединённого потока краскосодержащих хромпромыльных стоков совместно с кислотнo-щелочными и предварительно обработанными стоками в присутствии солей соляной и серной кислот дают наилучший эффект коагуляции и отстаивания при pH = 7,0–8,5.

Как показали проведенные исследования, подобные подходы обеспечили высокую эффективность обработки стоков лакокрасочного производства. Снижение содержания органических веществ в 10–15 раз, оценивавшееся по ХПК, обеспечивая глубину очистки, достаточную для условий сброса в хоз-фекальную канализацию даже без учета разбавления общим стоком завода.

Внедрение «попутной» технологии на основании патента на изобретение [8] было осуществлено на очистных сооружениях Брестского электромеханического завода на базе 2-х реакторов (рисунок 1, 2).

Использование «попутной» технологии обработки краскосодержащих стоков в рамках очистных сооружений гальванического производства показало, что глубина очистки по ХПК достаточно высока. При исходном ХПК до 2500 мг/л на БЭМЗ на выходе из очистных сооружений она не превышала 15–25 мг/л.

Ещё большую степень снижения ХПК до 10–11 мг/л может обеспечить фильтрование осветленного стока на механических фильтрах, а при более высоких требованиях схема может быть дополнена и сорбционными фильтрами.

Обработанная на механических фильтрах сточная вода направляется обратно в гидравлические фильтры покрасочных камер, частично используется для собственных нужд очистных сооружений, а остальная часть для постоянной продувки системы сбрасывается в канализацию коллектора и катализирующего воздействия специфических примесей в стоках гальванического производства.

Для повышения эффективности отстаивания предложено в центральной трубе вертикального отстойника разместить камеру хлопьеобразования. Загрузка зернистого контактного фильтра (ЗКФ) осуществляется кусками вспененного полистирола крупностью 40–60 мм слоем 700 мм и размещена под металлической решёткой, установленной на глубине 450 мм ниже переливной кромки осветленной воды. На расстоянии 200 мм под нижней кромкой вспененного полистирола установлена другая решётка, предотвращающая падение загрузки при опорожнении отстойника.

Наблюдения и исследования показали, что эффективность задержания взвеси после установки ЗКФ достигла 75–80%, против 50–60% без него.

Утилизация подсушенного осадка интегрального состава, загрязнённого токсичными ЛКМ, может предусматриваться в качестве сырья для производства таких строительных материалов, как керамзит, кирпич [1] и пр., требующих обработки при температурах выше 900°C.

При этой температуре не только гарантировано выгорание органики, но и снижается потребность в топливе для получения керамической продукции.

Наилучшим объектом приложения является керамзит, в первую очередь по санитарным и природоохранным соображениям, поскольку зерна керамзита в легких ячеистых бетонах защищены от воздействия влаги, исключен также антропогенный контакт.

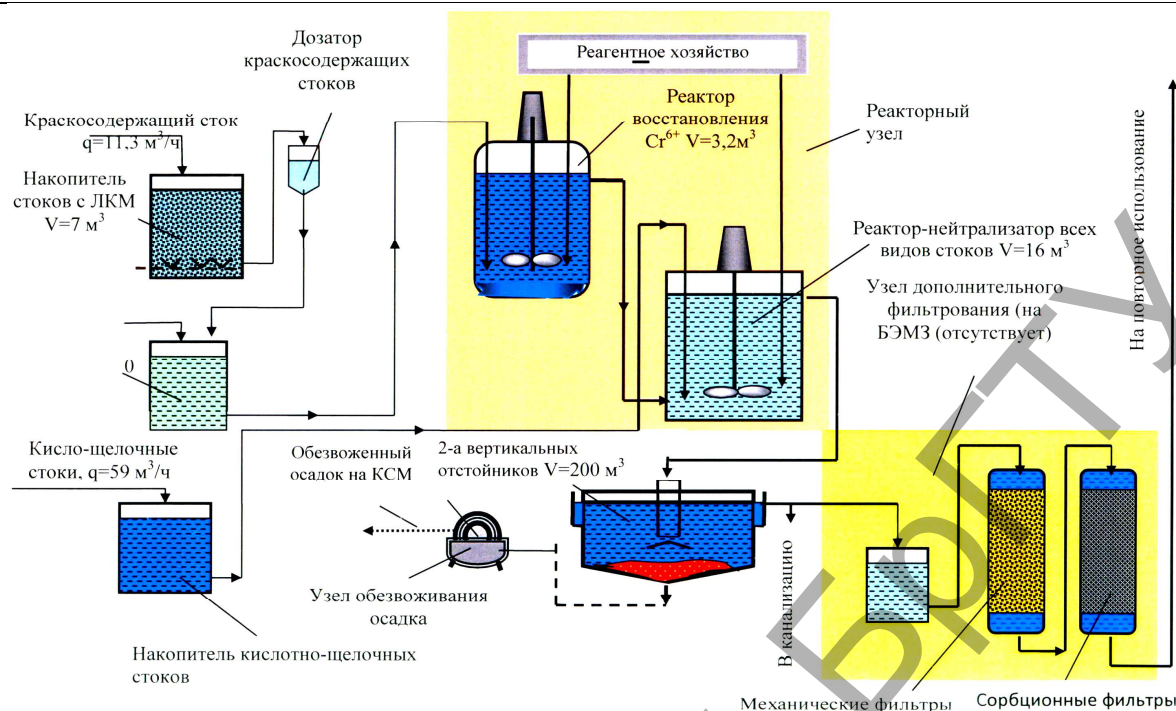


Рис. 1. Упрощённая схема обработки стоков, загрязнённых ЛКМ, на Брестском электромеханическом заводе

Примечание: Приёмные резервуары ОТР: кислых, щелочных, хромосодержащих и их смеси на схеме условно не показаны

Характеристика и относительный объём стоков. Схема, потоки, реагенты	Стадии процесса	Время обработки, мин
<p>Стоки, содержащие ЛКМ</p> <p>Накопитель</p> <p>Сжатый воздух</p> <p>Хромосодержащие стоки</p> <p>Промывные кислые стоки, содержащие Fe^{2+}</p> <p>Дозатор</p> <p>Накопитель хромстоков</p>	<p>Накопление стоков с ЛКМ</p> <p>Подмешивание стоков с ЛКМ в хромстоки</p>	<p>Продувка стоков сж. воздухом не менее 20 минут</p> <p>Усреднение, не менее 10 минут</p>
<p>Травильный раствор, кислота</p> <p>Кисотно-щелочные и др. стоки</p> <p>Щелочные ОТР, известковый раствор</p> <p>Флокулянт</p> <p>Реактор восстановления Cr^{6+}</p> <p>Реактор-нейтрализатор всех видов стоков</p>	<p>Восстановление Cr^{6+} в объединённом потоке с ЛКМ $pH=2,5-3,0$</p> <p>Нейтрализация всех видов стоков $pH=8-9,0$</p>	<p>$t=7-10$ минут</p> <p>$t=7-10$ минут</p>
<p>Осветитель</p>	Освещение	Интервал времени, в зависимости от типа осветителя

Рис. 2. Блок-схема «полупутного» обезвреживания сточных вод, загрязнённых ЛКМ, в рамках очистных сооружений обработки сточных вод гальванического производства реagenta типа на примере БЭМЗ

ЛКМ может предусматриваться в качестве сырья для производства таких строительных материалов, как керамзит, кирпич [1] и пр., требующих обработки при температурах выше 900 °С.

При этой температуре не только гарантировано выгорание органики, но и снижается потребность в топливе для получения керамической продукции.

Наилучшим объектом приложения является керамзит, в первую очередь по санитарным и природоохранным соображениям, поскольку зёрна керамзита в лёгких ячеистых бетонах защищены от воздействия влаги, исключён также антропогенный контакт.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Проскуряков, В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л.: Химия, 1977.

2. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974.
3. Коренман, М. Методы определения органических веществ. – М.: Химия, 1975.
4. Лейте, В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод – М.: Химия, 1975. – 132 с.
5. Петров, А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – М.: Высшая школа, 1973. – С. 131–132.
6. Краюхина Т.А. Химия воды и микробиология / Т.А. Краюхина, И.Н. Чурбанова. – М.: Стройиздат, 1974. – 135 с.
7. Бабенков, Е.Д. Очистка вод коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – С. 94, 140.
8. Урецкий, Е.А. Способ очистки сточных вод, содержащих лакокрасочные загрязнения: патент на изобретение № 12453 (BY 12453 C1 2009.10.30) / Е.А. Урецкий, В.В. Мороз.

Материал поступил в редакцию 03.03.14

MOROZ V.V. An alternative technology for wastewater treatment in the production of paint devices - and engineering

Developed a technology allowing to clear drains containing paint contamination with the possibility of resource.

УДК 620.9

Северянин В.С.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЗОБНОВЛЯЮЩИХСЯ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ В БЕЛАРУСИ

Введение. Несмотря на многовековое стремление к реализации «бесплатных» всегда имеющихся под рукой в той или иной степени источников энергии, которые в должной мере удовлетворили бы потребности в энергии, несмотря на заверения в том, что такое время вот-вот наступит, несмотря на многочисленные разработки и изобретения в этой области, внимательный и беспристрастный анализ показывает, что мы даже асимптотически не приближаемся к решению проблем энергетического благополучия таким путем. Безусловно, имеются определенные сложности и преграды – термодинамические, технологические, экономические, экологические, да и ряд субъективных факторов, которые обуславливают научно-техническое продвижение в этом направлении. Особенно следует это учитывать в условиях стесненного финансирования экономики вообще.

1. Терминологические замечания. Используемый в настоящее время термин «возобновляемые» согласно правилам русского языка является неправильным, когда имеют в виду ресурсы (источники), которые восстанавливаются сами собой, без участия человека (солнечная, ветровая, геотермальная и т.п. виды энергии). «Возобновляемый» ресурс создается кем-то, т.е. деятельностью человека (например, вторичные ресурсы: мусор, низкопотенциальная теплота и т.д.). Очевидна большая разница (экономическая, техническая, прикладная) между этими завышенными понятиями, что нужно учитывать и в дискуссиях, и в реализации. В нашем случае аббревиатура ВИЭ должна обозначать «возобновляющиеся источники энергии».

Следует переходить к правильному термину «ядерная энергетика», т.к. понятие «атомные станции» возникло на раннем уровне информации. Атомная энергия – энергия, проявляющаяся во взаимодействии атомов, например, обменивающихся электронами: это обычное горение (атомы кислорода и углерода, взаимодействуя, образуют CO₂). Ядерная энергия реализуется поведением ядер атомов, именно ядра выделяют энергию. Поэтому надо говорить «ядерная энергия», «ядерная станция», «ядерные блоки» и т.д., когда подразумевается соответствующая отрасль теплоэнергетики.

Некорректно также используются сочетания «альтернативные источники», «альтернативная энергетика» и т.п. Альтернатива означает, согласно смыслу, заимствованному с французского, «один выбранный из многих», т.е. исключает всё остальное. Конечно, ни один из рассматриваемых источников не может заменить все остальные. Поэтому в нашей дискуссии надо просто говорить,

например, «другой», «нетрадиционный» и т.д.

Большинство вторичных энергоресурсов – ВЭР – это, по сути, «возобновляемые» (горючие, тепловые, давленческие отходы). Терминологически они не нуждаются в уточнении, т.к. они своим названием отделяются от первичных энергоресурсов, которые могут быть «невозобновляющимися» (уголь, нефть и т.д.) и «возобновляющимися» (о которых идет речь).

2. Потенциальные ВИЭ в Республике Беларусь. Географические и геологические особенности территории Республики Беларусь:

- - расположение в центре материка, вдали от погодообразующих водяных масс, поэтому характер движения воздушных масс подчинен не таким постоянным явлениям как пассаты, муссоны, а вихревым циклонам и антициклонам, причем в последних воздушные массы малоподвижны, а циклоны с интенсивным вращением, траектории которых запад-восток, приходят с Атлантики ослабленными (за редким исключением). Этот энергоресурс не постоянен по величине, времени, расположению;
- широтное место на Земле приводит к солнечной инсоляции, которая зависит от суточных, сезонных факторов и, в особенности, от оптического состояния атмосферы. При солнечной постоянной 1380 Вт/м² (уровень лучистой энергии на радиусе орбиты Земли) усредненный энергопоток у нас всего 0,5 кВт/м²;
- геотермальная энергия (теплота недр Земли) характеризуется геотермическим шагом или геотермическим градиентом (повышение температуры на единицу углубления), равном 30°С/км, т.е. усредненным по Земле (в некоторых странах заметно больше). Кроме того, единственный теплоноситель – термальные воды – находятся в РБ на существенной глубине, ближе всего – в Брестской области (более 1 км). Этот энергоноситель, как правило, имеет минерализацию, затрудняющую использование;
- геологическое развитие поверхности и недр привело к незначительному образованию горючих ископаемых (сланцы, бурый уголь, нефть), однако имеется большой потенциал в виде залежей, например, калийных солей;
- климатические условия обеспечили развитие растительного покрова – развивающегося (леса) и законсервированного (торф);
- равнинный ландшафт обуславливает незначительный гидравлический потенциал, к тому же реки верхнего и среднего течения - с относительно небольшим расходом, водотоки низкопотенциальны.

Северянин Виталий Степанович, д.т.н., профессор кафедры теплогазоснабжения и вентиляции Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология